

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

BSKB, LLP
703/208-8000
TADOKORO, et al.
7425-7541P
DEC. 28, 1999
2063

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

1999年 7月12日

出願番号
Application Number:

平成11年特許願第198010号

出願人
Applicant(s):

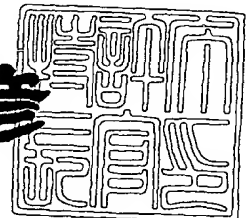
花王株式会社



1999年10月 8日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

近藤 隆彦



出証番号 出証特平11-3069328

【書類名】 特許願

【整理番号】 199K0159

【提出日】 平成11年 7月12日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 D21H 17/00

【発明者】

【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

【氏名】 田所 敬章

【発明者】

【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

【氏名】 池田 康司

【発明者】

【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

【氏名】 西森 俊之

【発明者】

【住所又は居所】 和歌山県和歌山市湊 1 3 3 4 花王株式会社研究所内

【氏名】 ▲高▼橋 広通

【特許出願人】

【識別番号】 000000918

【氏名又は名称】 花王株式会社

【代理人】

【識別番号】 100063897

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 馨

【電話番号】 03(3663)7808

【選任した代理人】

【識別番号】 100076680

【弁理士】

【氏名又は名称】 溝部 孝彦

【選任した代理人】

【識別番号】 100087642

【弁理士】

【氏名又は名称】 古谷 聡

【選任した代理人】

【識別番号】 100091845

【弁理士】

【氏名又は名称】 持田 信二

【先の出願に基づく優先権主張】

【出願番号】 平成10年特許願第373041号

【出願日】 平成10年12月28日

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 010685

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9812859

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 抄紙用紙質向上剤

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下記に定義する離水度が 4 % 以上となる化合物であって、且つ下記(i) ~ (iii) の何れか 2 つ以上の紙質向上効果をもたらす化合物からなり、抄紙工程以前で内添される抄紙用紙質向上剤。

(i) 標準嵩向上度が 0.02 g/cm^3 以上

(ii) 標準白色度向上度が 0.5 ポイント以上

(iii) 標準不透明度向上度が 0.5 ポイント以上

$$\text{離水度 (\%)} = (\alpha_0 - \alpha) / \alpha_0 \times 100$$

α : 抄紙用紙質向上剤となる化合物をパルプ 100 重量部に対し 5 重量部添加して抄紙して得た湿潤シートの含水率

α_0 : 抄紙用紙質向上剤となる化合物をパルプに添加しないで抄紙して得た湿潤シートの含水率

【請求項 2】 化合物が、(A) オルガノシロキサン、(B) グリセリルエーテル、(C) アミド、(D) アミン、(E) アミン酸塩、(F) 4 級アンモニウム塩、(G) イミダゾール、(H) 多価アルコールと脂肪酸のエステル、及び (I) 多価アルコールと脂肪酸のエステルであって、当該エステル 1 モル当たり平均で 0 モル超 12 モル未満の炭素数 2 ~ 4 のアルキレンオキサイド基を有するアルキレンオキサイド付加エステルからなる群から選ばれる請求項 1 記載の抄紙用紙質向上剤。

【請求項 3】 (a) アニオン界面活性剤及び (b) カチオン界面活性剤から選ばれる一種以上の化合物を含有する請求項 1 又は 2 記載の抄紙用紙質向上剤。

【請求項 4】 請求項 1 又は 2 記載の化合物からなる抄紙用嵩向上剤。

【請求項 5】 請求項 1 又は 2 記載の化合物からなる抄紙用白色度向上剤。

【請求項 6】 請求項 1 又は 2 記載の化合物からなる抄紙用不透明度向上剤

【請求項 7】 抄紙工程以前の何れかにおいて、請求項 1 ~ 3 の何れか記載の抄紙用紙質向上剤を添加するパルプシートの製造方法。

【請求項 8】 抄紙工程以前の何れかにおいて、請求項 1～3 の何れか記載の抄紙用紙質向上剤と該抄紙用紙質向上剤のパルプシートへの定着を促進する剤とを添加するパルプシートの製造方法。

【請求項 9】 抄紙工程以前の何れかにおいて、請求項 1～3 の何れかの抄紙用紙質向上剤を添加して製造されるパルプシート。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、パルプ原料を抄紙して得られたシートの嵩、白色度や不透明度のような光学的特性を向上させることのできる抄紙用紙質向上剤に関する。

【0002】

【従来の技術】

地球環境保護の面から、パルプの使用量削減が求められ、その結果、紙の軽量化と古紙パルプの増配合が求められている。しかしながら、単に紙中のパルプ量を削減して得られる紙は、紙が薄くなることによる不透明度低下が起こり品質の劣るものとなる。また、紙中のパルプ量を低減させる軽量化では、板紙のように厚さの三乗に比例する剛度を要求される紙では、剛度が低下し望ましくない。一方、古紙パルプの配合比率を高めると、古紙パルプ中の残インキ等による白色度の低下や、リサイクル過程でパルプ自体が細くなること等により紙厚が低下し不透明度低下が起こる。従って、紙中のパルプ量を削減すると共に古紙パルプの配合比率を高くすると、得られる紙の不透明度及び白色度が一段と低下する。また、白色度の低下をもたらす古紙パルプを脱墨や漂白により白色度を高めると得られた紙の不透明度は更に減少し好ましくない。

【0003】

軽量化による厚さの低下を防止することを目的として、従来より種々の嵩向上方法が試みられてきた。例えば、プレス圧を低くする製造方法は、平滑性が低下し印刷適性が劣るという問題がある。また、架橋パルプを用いる（特開平4-185792号等）、合成繊維と混抄する（特開平3-269199号等）、パルプ繊維間に無機物等の充填物を満たす（特開平3-124895号等）、空隙をもたらす（特開平5-230798

号等)等の方法も挙げることができるが、パルプのリサイクルが不可能であったり、紙の平滑度が損なわれたりする。また、紙用嵩高剤としては、特定のアルコール及び／又はそのポリオキシアルキレン付加物(W098/03730号)が知られている。更に嵩高剤として市販されている脂肪酸ポリアミドポリアミン型の性能は十分でない。

【0004】

一方、不透明度、白色度を向上させるために、炭酸カルシウム、カオリン、ホワイトカーボン等の無機填量を多量(例えば5~20重量%)に添加する方法が当業界で実施されている。しかしながら、単に無機填量を多量に添加すると紙の重量増加が著しい。たとえパルプ量を削減して無機填量を添加しても、紙の軽量化を達成できない。特に古紙パルプに無機填量を添加する場合は多量必要となり、紙の軽量化は益々困難となる。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明の課題は、紙の軽量化と古紙パルプの増量に伴う前記諸問題を解決することであり、具体的には、パルプ表面を改質することで、嵩向上、白色度向上及び不透明度向上の少なくとも2つを達成する抄紙用紙質向上剤を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明は、下記に定義する離水度が4%以上となる化合物であって、且つ下記(i)~(iii)の何れか2つ以上の紙質向上効果をもたらす化合物からなり、抄紙工程以前で内添される抄紙用紙質向上剤を提供する。

- (i) 標準嵩向上度が 0.02 g/cm^3 以上
- (ii) 標準白色度向上度が0.5ポイント以上
- (iii) 標準不透明度向上度が0.5ポイント以上

$$\text{離水度 (\%)} = (\alpha_0 - \alpha) / \alpha_0 \times 100$$

α : 抄紙用紙質向上剤となる化合物をパルプ100重量部に対し5重量部添加して抄紙して得た湿潤シートの含水率

α_0 : 抄紙用紙質向上剤となる化合物をパルプに添加しないで抄紙して得た湿潤シートの含水率。

【0007】

本発明における離水度、標準嵩向上度、標準白色度向上度及び標準不透明度向上度の測定方法を詳述する。

【0008】

〔離水度の測定方法〕

(A) 使用パルプ

JIS P 8209のパルプ試験用手すき紙の調製法により調製した手すきパルプシートのハンター白色度 (JIS P 8123) が $80 \pm 5\%$ であるブナ由来の広葉樹晒しパルプ (以後、LBKP という) を使用する。

【0009】

(B) 離水度の測定

① LBKP を、 $25 \pm 3^\circ\text{C}$ で一定量をビーターにて離解そしてカナダ標準濾水度 (JIS P 8121) で $460 \pm 10\text{ml}$ に叩解してパルプ濃度が 1.0 重量% の LBKP スラリーを得る。

このパルプスラリーを抄紙後のシートの LBKP 分の坪量が $80 \pm 2\text{ g/m}^2$ になるように量り取ってから、硫酸アルミニウムで pH を 4.5 に調製した後、抄紙用紙質向上剤の 1.0 重量% のエタノール溶液をパルプ 100 重量部に対して 5 重量部 (純分) 添加し、丸型タッピ抄紙機にて 150 メッシュワイヤー (面積 200cm^2) で抄紙し湿潤シートを得る。湿潤シートの上に坪量 $320 \pm 20\text{ g/m}^2$ のろ紙 (直径 185 mm) 2 枚を重ね、更にその上にコーチプレートを重ねコーチングした後、湿潤シートを取り出す。次いで湿潤シートを前記のろ紙 2 枚で上下をはさみ、圧力 $340 \pm 10\text{kPa}$ で 5 分間プレスする。プレス後、速やかに湿潤シートの重量 w (g) を秤量する。

次に $105 \pm 3^\circ\text{C}$ 、60 分間乾燥し、得られた乾燥シートの重量 W_d (g) を秤量する。

② 上記で求めた W 、 W_d から、(1) 式により含水率 α (%) を求める。

$$\alpha (\%) = (W - W_d) / W \times 100 \quad (1)$$

また、抄紙用紙質向上剤となる化合物を添加しないで同様にシートを調製し、同様にして求めた含水率を α_0 とする。

【0010】

③上記で求めた含水率 α 、 α_0 から、下式 (2) より離水度を求める。

$$\text{離水度 (\%)} = (\alpha_0 - \alpha) / \alpha_0 \times 100 \quad (2)。$$

【0011】

〔標準嵩向上度の測定方法〕

①LBKPを、 $25 \pm 3^\circ\text{C}$ で一定量をビーターにて離解そしてカナダ標準濾水度 (JIS P 8121) で $460 \pm 10\text{ml}$ に叩解してパルプ濃度が 1.0重量%のLBKPスラリーを得る。

このパルプスラリーを抄紙後のシートのLBKP分の坪量が $80 \pm 0.5 \text{ g/m}^2$ になるように量り取ってから、硫酸アルミニウムでpHを4.5に調製した後、抄紙用紙質向上剤の 1.0重量%のエタノール溶液をパルプ 100重量部に対して 0.5重量部 (純分) 添加し、丸型タッピ抄紙機にて 150メッシュワイヤー (面積 200cm^2) で抄紙し湿潤シートを得る。湿潤シートの上に坪量 $320 \pm 20 \text{ g/m}^2$ のろ紙 (直径 185 mm) 2枚を重ね、更にその上にコーチプレートを重ねコーチングした後、湿潤シートを取り出す。次いで湿潤シートを前記のろ紙2枚で上下をはさみ、圧力 $340 \pm 10\text{kPa}$ で5分間プレスする。プレス後、シートのみ鏡面ドライヤーを用い $105 \pm 3^\circ\text{C}$ で2分間乾燥する。乾燥されたシートを $20 \pm 1^\circ\text{C}$ 、湿度 $65 \pm 2\%$ の条件で5時間調湿する。

②調湿されたシートの重量を測定し、下記計算式 (3) により坪量 (g/m^2) を求める。

$$\text{坪量 (\text{g/m}^2)} = \text{シート重量} / 0.02 \quad (3)$$

次に調湿されたシートの厚さを、紙用マイクロメータを用いて圧力 $54 \pm 5 \text{ kPa}$ で、10カ所測定し、得られる平均値を厚さ (mm) とする。

③上記で得られた坪量と厚さから緊度 d (g/cm^3) を下式 (4) により求める。

$$d = (\text{坪量}) / (\text{厚さ}) \times 0.001 \quad (4)$$

また、抄紙用紙質向上剤となる化合物を添加しないで同様にシートを調製し、同様にして求めた緊度を d_0 とする。

④上記で求めた緊度 d 、 d_0 から、下式 (5) より標準嵩向上度を求める。

$$\text{標準嵩向上度 (g/cm}^3\text{)} = d_0 - d \quad (5)。$$

【0012】

〔標準白色度向上度の測定方法〕

①標準嵩向上度の測定方法の①と同じ。

②調湿されたシートはJIS P 8123、ハンター白色度により白色度 B を測定する。

また、抄紙用紙質向上剤となる化合物を添加しないで同様にシートを調製し、同様にして得られた白色度を B_0 とする。

③上記で求めた白色度 B 、 B_0 から、下式 (6) より標準白色度向上度を求める。

$$\text{標準白色度向上度 (ポイント)} = B - B_0 \quad (6)。$$

【0013】

〔標準不透明度向上度の測定方法〕

①標準嵩向上度の測定方法の①と同じ。

②調湿されたシートはJIS P 8138A により不透明度 P を測定する。

また、抄紙用紙質向上剤となる化合物を添加しないで同様にシートを調製し、同様にして得られた不透明度を P_0 とする。

③上記で求めた不透明度 P 、 P_0 から、下式 (7) により標準不透明度向上度を求める。

$$\text{標準不透明度向上度 (ポイント)} = P - P_0 \quad (7)。$$

【0014】

このように、所定の方法により1.0 重量%のLBKPスラリーを調製し、①対パルプ5重量%の添加で離水度を測定する、②対パルプ0.5 重量%の添加で標準嵩向上度、標準白色度向上度、標準不透明度向上度を測定することにより、本発明の抄紙用紙質向上剤は容易に特定される。

【0015】

〔発明の実施の形態〕

本発明で定義する離水度が4%以上となる化合物は、パルプスラリー中に添加されパルプに定着すると、パルプ表面を疎水化するので、パルプと水溶液の界面

張力が増大し、抄紙時パルプ間に空隙が多くなり、嵩高いパルプシートが得られたり、光学的にも反射率が大きくなることにより、白色度や不透明度が向上したパルプシートが得られるものと考えられる。また、前記化合物の少量添加時のようにパルプ表面の一部しか疎水化されず、パルプ間の空隙が増大せず、嵩高性の発現が少ない場合でも、パルプ間の水素結合数が減少することでパルプ表面積が増大し、光学的に反射率が大きくなり、白色度や不透明度の向上が発現するものと考えられる。なお、白色度は明度（L 値）と b 値から算出され、L 値が大きいほど b 値が小さいほど大きくなるが、本発明による白色度向上効果は L 値が増大することにより起こると考えられる。従来、パルプ表面の疎水性と嵩高性及び光学的特性との関係については知られていなかったが、本発明者はこの両者に相関があることを見出した。更に上記で規定する離水度が 4 % 以上、好ましくは 5 % 以上となる化合物を用いた場合に、少量添加でも嵩、白色度、不透明度が向上したパルプシートが得られることを見出した。なお、パルプシートとは JIS P 0001 に記す紙及び板紙を総称していう。

【0016】

本発明の離水度が 4 % 以上となる化合物は、本発明で定義する (i) 標準嵩向上度が 0.02 g/cm^3 以上、好ましくは 0.025 g/cm^3 以上、更に好ましくは 0.03 g/cm^3 以上、(ii) 標準白色度向上度が 0.5 ポイント以上、好ましくは 0.7 ポイント以上、更に好ましくは 0.9 ポイント以上、及び (iii) 標準不透明度向上度が 0.5 ポイント以上、好ましくは 0.7 ポイント以上、更に好ましくは 0.9 ポイント以上の (i) ~ (iii) の何れか 2 つ以上を満たすものであり、より好ましくは 3 つを満たす化合物である。

【0017】

本発明において、離水度が 4 % 以上となる化合物は、パルプ表面に吸着するための親水基とパルプ表面を疎水化するための疎水基を有する有機化合物が好ましく、(A) オルガノシロキサン、(B) グリセリルエーテル、(C) アミド、(D) アミン、(E) アミン酸塩、(F) 4 級アンモニウム塩、(G) イミダゾール、(H) 多価アルコールと脂肪酸のエステル、及び (I) 多価アルコールと脂肪酸のエステルであって、当該エステル 1 モル当たり平均で 0 モル超 12 モル未満の炭素数 2 ~ 4 のア

ルキレンオキサイド基を有するアルキレンオキサイド付加エステルからなる群から、選定することができる。

【0018】

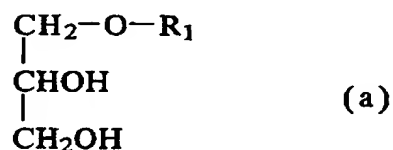
(A) オルガノシロキサンは、25℃の粘度が10～1,000,000mPa・sのメチルポリシロキサン、グリフィン法によるHLBが1～14のポリオキシエチレンメチルポリシロキサン共重合体、HLBが1～14のポリ（オキシエチレン・オキシプロピレン）メチルポリシロキサン共重合体等が挙げられる。

【0019】

(B) グリセリルエーテルは下記一般式(a)で示される化合物等が挙げられる。

【0020】

【化1】



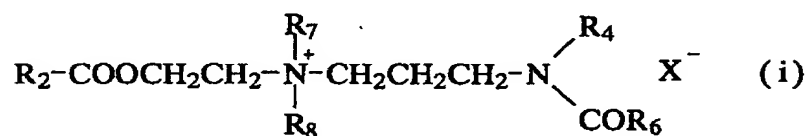
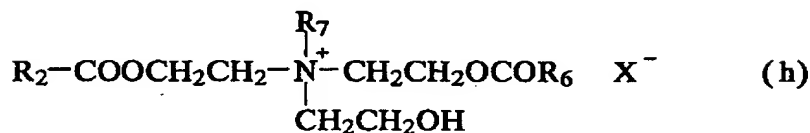
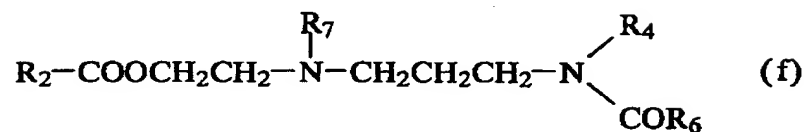
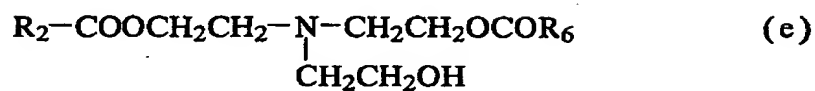
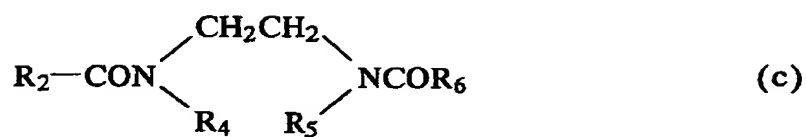
【0021】

(式中、R₁は炭素数8～35のアルキル基、アルケニル基又はβ-ヒドロキシアルキル基である。)

(C) アミド、(D) アミン、(E) アミン酸塩、(F) 4級アンモニウム塩、(G) イミダゾールは下記一般式(b)～(j)で示される化合物等が挙げられる。なお、アミン酸塩はイオン化したものも、イオン化してないものも含む。

【0022】

【化2】



【0023】

〔式中、

Y_1, Y_2 : 互いに同一又は相異なって、水素原子、 R_4 、 $\text{R}_6\text{CO}-$ 、 $-(\text{AO})_n-\text{COR}_3$ 又

は $-(AO)_n-H$

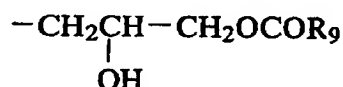
A0: 炭素数 2~4 のアルキレンオキサイド

Y_3 : 水素原子又は $-COR_6$

【0024】

【化3】

Z: $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}(\text{AO})_n-\text{OCOR}_9$ 又は



【0025】

R_1 : 前記一般式(a) と同じ

R_2, R_3, R_6, R_9 : 炭素数 7~35 のアルキル基、アルケニル基又は β -ヒドロキシ
アルキル基

R_4, R_5 : 水素原子又は炭素数 1~3 のアルキル基

R_7, R_8 : 炭素数 1~3 のアルキル基

R_{10} : 水素原子又は R_9

n: 1~20 の数で平均モル数

X^- : 陰イオン]。

【0026】

また、(H)、(I) の化合物を構成する多価アルコールは、エーテル基を含んでいてもよい総炭素数 2~24 の 2~14 価アルコールが好ましく、2~8 価アルコールがより好ましく、3~6 価アルコールが特に好ましい。2 価アルコールとしては、エーテル基を含んでいてもよい総炭素数 2~10 のもの、例えばプロピレングリコール、ジプロピレングリコール、ブチレングリコール、ジブチレングリコール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、ポリエチレングリコール等が挙げられる。3 価以上のアルコールとしては、エーテル基を有していてもよい総炭素数 3~24 のアルコールで、1 分子中の総水酸基数/総炭素数 = 0.4 ~ 1 であるもの、例えばグリセリン、ポリグリセリン (平均縮合度 2~5)、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、アラビトール、ソルビトール、スタキオース、エリトリット、アラビット、マンニット、グルコース、ショ糖等が挙げら

れる。特に好ましくはエチレングリコール、ジエチレングリコール、プロピレングリコール、エーテル基を有していてもよい総炭素数3～12のアルコールで、1分子中の水酸基数／総炭素数＝0.5～1である3価以上のアルコールである。更に好ましくはグリセリン、ポリグリセリン（平均縮合度2～4）、ペンタエリスリトールである。

【0027】

また、これらのエステルを構成する脂肪酸は、炭素数1～24、好ましくは炭素数10～22の脂肪酸が挙げられ、飽和、不飽和、直鎖、分岐鎖の何れでもよく、特に直鎖脂肪酸が好ましい。更に好ましくは、ラウリン酸、ステアリン酸、パルミチン酸、オレイン酸、ミリスチン酸、ベヘン酸である。

【0028】

これらのエステルは、公知のエステル化反応及びアルキレンオキサイド付加反応を行うことで得ることができる。例えば、脂肪酸と多価アルコールの混合物に要すればエステル化触媒を添加し、150～250℃で反応させることによりエステルが得られ、更にアルカリ触媒等の存在下に炭素数2～4のアルキレンオキサイドを付加することにより、アルキレンオキサイド付加エステルが得られる。また、脂肪酸あるいは多価アルコールにアルキレンオキサイドを付加後、エステル化してもよい。更に脂肪酸にアルキレンオキサイド付加のみを行って得られる場合もある。

【0029】

このエステルのエステル平均置換度は、好ましくは1モルの多価アルコール当たり、アルコール中のOHが10～95当量%置換されたものであり、特に好ましくは1モルの多価アルコール当たり1～2モルのエステル基を有するものである。

【0030】

アルキレンオキサイド付加エステルを用いる場合、AOの付加モル数は、エステル1モル当たり平均で0モル超12モル未満であり、0.1～6モルが好ましい。なお、エチレングリコール等のようにAO基となり得る多価アルコールを使用した場合においては、それらもAO基の数に算入する。アルキレンオキサイドはエチレンオキサイド（以後、EOという）、プロピレンオキサイド（以後、POという）が好

ましい。これらはE0、P0の単独あるいはE0とP0の混合の何れでもよい。本発明では、AO基を含まない多価アルコールと脂肪酸のエステルを用いることが特に好ましい。

【0031】

本発明の抄紙用紙質向上剤は、液体品はそのまま添加してもよいが、固体品は粉碎後あるいは加熱溶融して又は水等で希釈して添加してもよい。また、要すればノニオン系、アニオン系、カチオン系、両性系の界面活性剤を、抄紙用紙質向上剤の乳化剤もしくは分散剤として使用してもかまわない。好ましくはアニオン界面活性剤又はカチオン界面活性剤界面活性剤であり、更に好ましくは、下記のものである。

・高級脂肪酸塩

例えばステアリン酸、オレイン酸、パルミチン酸、ミリスチン酸、ラウリン酸、ロジン酸及びトール油脂肪酸のナトリウム塩、カリウム塩及びアンモニウム塩等。

・高級アルコール硫酸エステル塩

例えばラウリル硫酸エステル、ミリスチル硫酸エステル、パルミチル硫酸エステル、ステアリル硫酸エステル及びオレイル硫酸エステルのナトリウム塩、カリウム塩、及びアンモニウム塩。

・アルキルベンゼンスルホン酸塩

例えば直鎖ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム及び分岐鎖ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム等。

・スルホコハク酸ジエステル塩

例えばスルホコハク酸ジ-2-エチルヘキシルエステルナトリウム塩、スルホコハク酸ジイソトリデシルエステルナトリウム塩及びスルホコハク酸ジシクロヘキシルスルホコハク酸等。

・ナフタレンスルホン酸塩-ホルムアルデヒド縮合物

・ポリカルボン酸塩

例えばポリアクリル酸、ポリメタクリル酸及びポリマレイン酸のナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩及びアンモニウム塩、あるいはアクリル酸、メタク

リル酸、マレイン酸及びスチレンの群から選ばれる2種以上からなる共重合物のナトリウム塩、カリウム塩、カルシウム塩及びアンモニウム塩等。

・第4級アンモニウム塩

ラウリルトリメチルアンモニウム、セチルトリメチルアンモニウム、ステアリルトリメチルアンモニウム及びジステアリルジメチルアンモニウムの塩酸塩等。

【0032】

その際の本発明の抄紙用紙質向上剤と界面活性剤との比率は、本発明の抄紙用紙質向上剤／界面活性剤＝99.9／0.1～70／30（重量比）、好ましくは99.8／0.2～80／20である。

【0033】

本発明の抄紙用紙質向上剤は、サーモメカニカルパルプ（TMP）等の機械パルプ、LBKP等の化学パルプ等のヴァージンパルプ、古紙パルプ等のパルプ原料に広く適用できる。古紙パルプを配合する場合は、その配合量は原料パルプ中10重量％以上が好ましく、30重量％以上がより好ましい。

【0034】

本発明の抄紙用紙質向上剤は、抄紙工程以前の何れかにおいて添加される（内添）。その添加場所としては、パルプ原料の稀薄液が金網上を進む間に濾水されて紙層を形成する抄紙工程以前で、パルパーやリファイナー等の離解機や叩解機、マシンチェストやヘッドボックスや白水タンク等のタンク、あるいはこれらの設備と接続された配管中に添加してもよいが、リファイナー、マシンチェスト、ヘッドボックスで添加する等、均一にパルプ原料にブレンドできる場所が望ましい。本発明の抄紙用紙質向上剤は、パルプ原料に添加後、そのまま抄紙されパルプシート中に大部分残存することが好ましい。

【0035】

なお、抄紙時にはサイズ剤、填料、歩留り向上剤、濾水性向上剤、紙力向上剤等を添加してもよい。特に、本発明の抄紙用紙質向上剤がその機能を発現するためには、パルプに定着することが重要であり、そのために定着を促進する剤を添加することが好ましい。定着を促進する剤としては、硫酸アルミニウム、カチオン化デンプン、アクリルアミド基を有する化合物、ポリエチレンイミン等が挙げ

られる。定着を促進する剤の添加量はパルプ原料100 重量部に対して0.01～5 重量部が好ましい。

【0036】

本発明の抄紙用紙質向上剤は、パルプ原料100 重量部に対して0.01～5 重量部の添加、特に0.1 ～2 重量部の少量添加でも嵩高効果、白色度又は不透明度等の光学的特性のうち少なくとも2つが向上する。

【0037】

本発明の抄紙用紙質向上剤となる化合物は、抄紙用嵩向上剤、抄紙用白色度向上剤、抄紙用不透明度向上剤として用いることができる。

【0038】

本発明の抄紙用紙質向上剤を用いて得られたパルプシートは、無添加シートに比べて、嵩高さの指標である緊度が 0.02 g/cm^3 以上、好ましくは 0.03 g/cm^3 以上低いことが好ましく、白色度は0.5 ポイント以上、好ましくは0.7 ポイント以上高いことが好ましく、不透明度は0.5 ポイント以上、好ましくは0.7 ポイント以上高いことが好ましい。

【0039】

また、本発明の抄紙用紙質向上剤を用いて得られたパルプシートは、紙パルプ技術便覧（紙パルプ技術協会発行、455 ～460 頁、1992年）に記載された品目分類の中の新聞巻取紙、印刷・情報用紙、包装用紙等の紙、又は板紙に好適に用いられる。

【0040】

【実施例】

例中、特記しない限り「部」は重量部であり、「%」は重量%である。

【0041】

〔抄紙用紙質向上剤〕

表1～6に抄紙用紙質向上剤として用いた化合物とその離水度、標準嵩向上度、標準白色度向上度及び標準不透明度向上度を示した。なお、離水度の測定時にはアドバンテック東洋（株）生産用ろ紙No.26（直径185mm、坪量 320 g/m^2 ）を用いた。

【 0 0 4 2 】

【表 1】

化合物 No.	化合物名	離水度 (%)	標準 嵩向上度 (g/cm^3)	標準 白色度 向上度 (ポイント)	標準 不透明度 向上度 (ポイント)
A-1	メチルポリシロキサン (信越シリコン KF96A-10)	5.2	0.020	0.9	0.8
A-2	メチルポリシロキサン (信越シリコン KF96A-1000)	5.9	0.025	1.0	0.9
A-3	高重合メチルポリシロキサン (信越シリコン F96H-10万)	6.0	0.025	1.3	1.2
A-4	ポリオキシエチレンメチルポリシロキサン 共重合体 (信越シリコン KF353A)	6.3	0.026	1.6	1.2
A-5	ポリオキシエチレンメチルポリシロキサン 共重合体 (信越シリコン KF945A)	7.7	0.030	1.4	1.4
A-6	ポリ(オキシエチレンオキシプロピレン)メチル ポリシロキサン共重合体 (信越シリコン KF6012)	7.0	0.024	1.0	1.1

【 0 0 4 3 】

【表 2】

化合物 No.	式(a)中 の R_1	離水度 (%)	標準 嵩向上度 (g/cm^3)	標準 白色度 向上度 (ポイント)	標準 不透明度 向上度 (ポイント)
B-1	C_8H_{17}	5.6	0.026	1.2	1.0
B-2	$C_{12}H_{25}$	6.6	0.028	1.5	1.1
B-3	$C_{18}H_{35}$	6.1	0.029	1.2	1.0
B-4	$C_{18}H_{37}$	5.3	0.022	1.0	0.8

【0044】

【表 3】

化合物 No.	一般式及び式中の構造	離水度 (%)	標準嵩向上度 (g/cm ³)	標準白色度向上度 (ポイント)	標準不透明度向上度 (ポイント)
C-1	(b) $R_2=C_{17}H_{35}$ $Y_1=CH_2CH_2OH$ $Y_2=CH_2CH_2OCOC_{17}H_{35}$	5.9	0.022	1.2	0.9
C-2	(b) $R_2=C_{17}H_{35}$ $Y_1=Y_2=CH_2CH_2OH$	6.9	0.020	0.8	0.9
C-3	(c) $R_2=R_6=C_{17}H_{35}$ $R_4=R_5=H$	6.6	0.024	1.1	1.3
C-4	(d) $R_1=C_{18}H_{37}$ $Y_3=COC_{15}H_{31}$	5.7	0.026	1.2	1.5
C-5	(d) $R_1=C_{18}H_{37}$ $Y_3=H$	5.4	0.025	1.1	1.6
C-6	(g) $R_2=C_{17}H_{35}$ $R_{10}=H$ $Z=(CH_2CH_2O)_6-OCOC_{17}H_{35}$	6.4	0.026	1.3	1.4
C-7	(g) $R_2=C_{15}H_{31}$ $R_{10}=H$ $Z=CH_2-CHCH_2OCOC_{17}H_{35}$ OH	6.2	0.030	1.4	1.2
C-8	(h) $R_2=R_6=C_{17}H_{35}$ $X^-=CH_3COO^-$ $R_7=CH_3$	6.0	0.024	1.3	1.1
C-9	(i) $R_2=R_6=C_{15}H_{31}$ $R_4=H$ $R_7=R_8=CH_3$ $X^-=CH_3COO^-$	5.5	0.023	1.2	0.7
C-10	(i) $R_2=C_{17}H_{33}$	5.3	0.022	1.2	1.2

【 0 0 4 5 】

【表 4】

化合物 No.	化 合 物 名	離水度 (%)	標準 嵩向上度 (g/cm ³)	標準 白色度 向上度 (ポイント)	標準 不透明度 向上度 (ポイント)
D-1	ステアリン酸モノグリセライド	5.7	0.026	1.5	1.0
D-2	ペンタエリスリトールモノオレート	6.3	0.023	1.2	1.2
D-3	ソルビタンセスキオレート	5.4	0.023	1.3	1.4
D-4	ソルビトールトリラウレート	5.5	0.025	1.3	1.3
D-5	サッカロースモノオレート	6.2	0.023	1.2	0.9
D-6	エチレングリコールモノオレート EO1モル付加物	5.6	0.026	1.6	1.5
D-7	ラウリン酸モノグリセライド PO 0.4モル付加物	6.0	0.022	1.0	0.9
D-8	キシリトールモノステアレート PO2モル付加物	5.3	0.022	0.8	1.0
D-9	マンニトールセスキオレート EO6モルPO4モルブロック付加物	5.8	0.021	0.9	0.8
D-10	ジエチレングリコールモノデシレート EO2モルPO5モルランダム付加物	5.2	0.020	1.0	0.8
D-11	ソルビタントリステアレート	5.1	0.012	0.8	0.7

【0046】

【表5】

化合物 No.	化合物名	離水度 (%)	標準 嵩向上度 (g/cm ³)	標準 白色度 向上度 (ポイント)	標準 不透明度 向上度 (ポイント)
E-1	ロジンソープ (ハリマ化成 S-30)	0.2	0.005	0.3	0.3
E-2	アルキルケテンダイマー (荒川化学 SKS-293F)	0.5	0.006	0.0	0.2
E-3	無水アルケニルコハク酸	0.3	0.003	0.1	-0.3
E-4	C ₁₂ ~ ₁₃ のオキシアルコール	2.5	0.010	0.0	0.1
E-5	ラウリルアルコールEO6モ ル付加物	2.7	0.011	0.3	0.1
E-6	ポリアクリルアミド (荒川化学 ポリストロン356)	1.0	0.000	-0.1	0.1
E-7	硬化ヒマシ油	1.8	0.004	0.1	0.0
E-8	市販品嵩高剤「ハイボリュームP リキット」(脂肪酸ポリアミドポリアミ ン型、バイエル社製)	2.6	0.012	0.2	0.3

【0047】

【表6】

化合物 No.	離水度 (%)	標準 嵩向上度 (g/cm ³)	標準 白色度 向上度 (ポイント)	標準 不透明度 向上度 (ポイント)
F-1	5.6	0.028	1.6	1.1
F-2	5.8	0.026	1.3	1.3

【0048】

F-1 : ペンタエリスリトールモノステアレート4.5 gとドデシル硫酸ナトリウ

△0.5 g とを、70℃の温水95 g 中に添加し、攪拌均一化した後、1 時間 25℃で放置して調製した有効分 5 %の分散液。

【0049】

F-2 : ペンタエリスリトールモノステアレート4.0 g とセチルトリメチルアンモニウム塩酸塩1.0 g とを、70℃の温水95 g 中に添加し、攪拌均一化した後、1 時間25℃で放置して調製した有効分 5 %の分散液。

【0050】

〔パルプ原料〕

パルプ原料としては下記に示される古紙パルプ及びヴァージンパルプを用いた。

<古紙パルプ>

古紙パルプは市中回収された原料古紙（新聞紙／チラシ＝70／30％）100 部に
対し、60℃の温水及び水酸化ナトリウム 1 部、珪酸ソーダ 3 部、30％過酸化水素
水 3 部、脱墨剤として、牛脂／グリセリン（1／1 重量比）EOP0ブロック付加物
（平均付加モル数＝E070モル、P010モル） 0.3部を加え、離解後フロテーション
処理、水洗、濃度調整を行い得た 1 %の脱墨パルプスラリーを用いた。このもの
のカナダ標準濾水度(JIS P8121) は 220mLであった。

<ヴァージンパルプ>

・化学パルプ：LBKP（広葉樹晒パルプ）を、25℃で叩解機にて離解、叩解し
て 1 %のLBKPスラリーとしたものを用いた。このもののカナダ標準濾水度(J
IS P8121) は420mL であった。

【0051】

・機械パルプ：TMP（サーモメカニカルパルプ）を90℃の温水で離解して 1 %
のTMPスラリーとしたものを用いた。このもののカナダ標準濾水度(JIS P8121
) は100mL であった。

【0052】

〔抄紙方法-1〕

古紙パルプスラリー及びLBKPパルプスラリーをそれぞれ抄紙後のシートの
パルプの坪量が60 g / m²になるように量り取ってから硫酸アルミニウムで pHを

4.5に調整した。次いで表1～6に示す種々の抄紙用紙質向上剤をパルプ100部当たり0.5部添加し、角型タッピ抄紙機にて80メッシュワイヤー（面積 200cm^2 ）で抄紙しシートを得た。抄紙後のシートは、 3.5 kg/cm^2 で2分間プレス機にてプレスし、鏡面ドライヤーを用い 105°C で1分間乾燥した。乾燥されたシートを 20°C 、湿度65%の条件で1日間調湿してから紙の緊度、白色度及び不透明度を以下の方法で測定した。測定値は10回の平均値である。結果を表7、8に示す。

【0053】

<評価項目・方法>

・緊度

調湿されたシートの坪量（ g/m^2 ）と厚み（mm）を測定し、下記計算式により緊度（ g/cm^3 ）を求めた。

$$\text{緊度} = (\text{坪量}) / (\text{厚み}) \times 0.001$$

緊度は小さいほど嵩が高く、また緊度の0.02の差は有意差として十分に認識されるものである。

・白色度

JIS P 8123ハンター白色度による。白色度の0.5ポイントの差は有意差として十分に認識されるものである。

・不透明度

JIS P 8138A法による。不透明度の0.5ポイントの差は有意差として十分に認識されるものである。

【0054】

【表7】

		化合物 No.	古紙パルプ			LBKP		
			緊 度 (g/cm ³)	白色度 (%)	不透明度 (%)	緊 度 (g/cm ³)	白色度 (%)	不透明度 (%)
実 施 例	1	A-1	0.355	53.5	90.9	0.393	82.3	83.3
	2	A-2	0.354	53.8	91.1	0.390	82.5	83.4
	3	A-3	0.347	53.9	91.3	0.389	82.7	83.7
	4	A-4	0.344	54.2	91.3	0.388	82.9	83.7
	5	A-5	0.340	54.4	91.5	0.382	83.1	84.1
	6	A-6	0.349	54.0	91.3	0.389	82.7	83.7
	7	B-1	0.346	53.9	91.1	0.387	82.6	83.6
	8	B-2	0.340	54.2	91.7	0.385	82.8	83.6
	9	B-3	0.341	54.1	91.6	0.385	82.9	83.5
	10	B-4	0.345	54.3	91.5	0.391	82.5	83.2
	11	C-1	0.350	53.7	91.2	0.392	82.4	83.3
	12	C-2	0.347	53.8	91.0	0.393	82.5	83.2
	13	C-3	0.342	54.3	91.8	0.387	82.7	83.6
	14	C-4	0.343	54.1	91.7	0.388	82.4	83.9
	15	C-5	0.344	54.0	91.4	0.386	82.3	83.9
	16	C-6	0.342	54.0	91.3	0.388	82.6	83.6
	17	C-7	0.341	54.1	91.8	0.381	83.1	84.4
	18	C-8	0.345	53.7	91.5	0.389	82.7	83.8
	19	C-9	0.348	53.5	91.3	0.389	82.8	83.5
	20	C-10	0.352	53.5	91.0	0.391	82.3	83.1
	21	D-1	0.343	54.3	91.7	0.386	82.7	83.9
	22	D-2	0.340	54.5	91.7	0.383	82.7	84.0
	23	D-3	0.349	54.0	91.2	0.389	82.4	83.6
	24	D-4	0.349	54.2	91.4	0.388	82.5	83.7
	25	D-5	0.341	54.5	91.5	0.386	82.9	83.7
	26	D-6	0.352	53.9	91.0	0.390	82.3	83.5
	27	D-7	0.345	54.1	91.2	0.388	82.5	83.7
	28	D-8	0.351	53.6	90.9	0.393	82.2	83.4
	29	D-9	0.347	54.2	91.4	0.390	82.5	83.5
	30	D-10	0.354	53.5	90.8	0.395	82.1	83.3
	31	D-11	0.359	53.6	90.7	0.406	82.2	82.7
	32	F-1	0.342	55.1	91.8	0.380	82.9	84.0
	33	F-2	0.345	54.8	91.7	0.382	82.8	83.8

【0055】

【表 8】

		化合物 No.	古紙パルプ			LBKP		
			緊 度 (g/cm^3)	白色度 (%)	不透明度 (%)	緊 度 (g/cm^3)	白色度 (%)	不透明度 (%)
比 較 例	1	E-1	0.373	52.7	90.1	0.411	81.6	82.2
	2	E-2	0.370	52.6	90.3	0.410	81.3	82.1
	3	E-3	0.372	52.4	90.1	0.418	81.4	81.7
	4	E-4	0.366	52.9	90.7	0.410	81.5	82.1
	5	E-5	0.360	53.3	90.8	0.407	81.8	82.2
	6	E-6	0.375	52.7	90.4	0.413	81.1	81.8
	7	E-7	0.377	52.9	90.1	0.411	81.6	81.7
	8	E-8	0.371	52.9	90.5	0.412	81.4	81.9
	9	ブランク	0.376	52.8	90.3	0.416	81.3	81.9

【0056】

〔抄紙方法-2〕

古紙パルプスラリー及びLBKPパルプスラリーをそれぞれ抄紙後のシートの坪量が $60\text{ g}/\text{m}^2$ になるように量り取ってから前記A-5、F-1、F-2又はE-1の抄紙用紙質向上剤をパルプ100部当たり0.5部添加し、角型タッピ抄紙機にて80メッシュワイヤー（面積 200 cm^2 ）で抄紙しシートを得た。抄紙後のシートは、 $3.5\text{ kg}/\text{cm}^2$ で2分間プレス機にてプレスし、鏡面ドライヤーを用い 105°C で1分間乾燥した。乾燥されたシートを 20°C 、湿度65%の条件で1日間調湿してから紙の緊度、白色度及び不透明度を前記の方法で測定した。測定値は10回の平均値である。結果を表9に示した。

【0057】

【表9】

		化合物 No.	古紙パルプ			LBKP		
			緊 度 (g/cm ³)	白色度 (%)	不透明度 (%)	緊 度 (g/cm ³)	白色度 (%)	不透明度 (%)
実 施 例	34	A-5	0.342	54.3	91.1	0.385	82.2	83.1
	35	F-1	0.339	54.8	91.6	0.377	82.7	84.2
	36	F-2	0.335	55.0	91.9	0.374	83.0	84.4
比 較 例	10	E-1	0.368	52.9	90.8	0.411	80.9	82.3
	11	ブランク	0.366	53.0	90.5	0.408	81.2	82.1

【0058】

〔抄紙方法-3〕

古紙パルプスラリー及びTMPパルプスラリーを重量比で50/50で混合したパ
ルプスラリーを用いて、抄紙用紙質向上剤をパルプ100部当たり0.3～0.8部添
加し、抄紙方法-1に準じてシートの調製及び各項目について評価した。結果を
表10に示した。

【 0 0 5 9 】

【表 1 0】

		化合物 No.	添加量 (対パルプ重量%)	古紙パルプ/TMP=50/50		
				緊 度 (g/cm ³)	白色度 (%)	不透明度 (%)
実 施 例	37	A-5	0.3	0.345	54.7	90.3
	38		0.5	0.330	55.2	90.6
	39		0.8	0.328	55.9	90.8
	40	B-3	0.3	0.344	54.9	90.4
	41		0.5	0.329	55.6	90.7
	42		0.8	0.320	56.0	91.1
	43	F-1	0.3	0.335	55.0	90.6
	44		0.5	0.325	55.8	91.2
	45		0.8	0.318	56.3	91.5
比 較 例	12	ブランク	—	0.356	54.1	89.8

【 0 0 6 0 】

表 7～10より、本発明の抄紙用紙質向上剤によれば、古紙パルプ、ヴァージンパルプ（LBKP）、古紙パルプとヴァージンパルプ（TMP）との混合パルプの何れにおいても、嵩、白色度、不透明度が向上したパルプシートが得られることがわかる。また、実施例31（標準白色度向上度及び標準不透明度向上度を満たす化合物を用いた例）、実施例37と実施例40（抄紙用紙質向上剤の添加量が0.3%対パルプの例）では、白色度及び不透明度が向上したパルプシートが得られた。

【 0 0 6 1 】

【発明の効果】

本発明によれば、少量添加でも紙の軽量化と古紙パルプの増配合で要望される嵩向上、白色度向上や不透明度向上等の少なくとも2つを達成する抄紙用紙質向

上剤が提供される。また、本発明の抄紙用紙質向上剤によれば、嵩、白色度、不透明度が向上したパルプシートを得ることができる。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 少量添加でも、紙の軽量化と古紙パルプの増配合で要望されるパルプシートの嵩向上、白色度向上、不透明度向上等の効果に優れる抄紙用紙質向上剤を提供する。

【解決手段】 特定方法により測定される離水度が4 %以上となる化合物であって、且つ(i) 標準嵩向上度が 0.02 g/cm^3 以上、(ii)標準白色度向上度が0.5 ポイント以上及び(iii) 標準不透明度向上度が0.5 ポイント以上の何れか2 つ以上を満たす化合物を抄紙用紙質向上剤として用いる。

【選択図】 なし

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第198010号
受付番号	59900669574
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成11年 7月16日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】	000000918
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
【氏名又は名称】	花王株式会社

【代理人】

申請人

【識別番号】	100063897
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋堀留町1丁目8番11号 日 本橋TMビル 古谷特許事務所
【氏名又は名称】	古谷 馨

【選任した代理人】

【識別番号】	100076680
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋堀留町1丁目8番11号 日 本橋TMビル 古谷特許事務所
【氏名又は名称】	溝部 孝彦

【選任した代理人】

【識別番号】	100087642
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋堀留町1丁目8番11号 日 本橋TMビル 古谷特許事務所
【氏名又は名称】	古谷 聡

【選任した代理人】

【識別番号】	100091845
【住所又は居所】	東京都中央区日本橋堀留町1丁目8番11号 日 本橋TMビル古谷特許事務所
【氏名又は名称】	持田 信二

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000000918]

1. 変更年月日 1990年 8月24日
[変更理由] 新規登録
住 所 東京都中央区日本橋茅場町1丁目14番10号
氏 名 花王株式会社